

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 752 242

(21) N° d'enregistrement national :

96 10102

(51) Int Cl⁶ : C 11 C 3/10, B 01 J 23/06, C 07 C 31/22, C 10 L 1/02
// (B 01 J 23/06, 21:04)

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 08.08.96.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 13.02.98 Bulletin 98/07.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(72) Inventeur(s) :

(73) Titulaire(s) : .

(74) Mandataire :

(54) PROCEDE DE FABRICATION D'ESTERS A PARTIR D'HUILES VEGETALES OU ANIMALES ET D'ALCOOLS.

(57) On décrit un nouveau procédé de fabrication d'esters d'acides monocarboxyliques linéaires de 6 à 26 atomes de carbone, par réaction d'huiles végétales ou animales, neutres ou non, avec des monoalcools à bas poids moléculaire, par exemple de 1 à 5 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur choisi parmi l'oxyde de zinc, les mélanges d'oxyde de zinc et d'alumine et les aluminaux de zinc répondant à la formule:

$ZnAl_2O_4 \cdot x ZnO, y Al_2O_3$ (x et y étant compris chacun entre 0 et 2) et ayant plus particulièrement une structure de type spinelle.

On peut ainsi fabriquer directement, en une ou plusieurs étapes, un ester utilisable comme carburant ou combustible et une glycérine pure.

FR 2 752 242 - A1



La présente invention est relative à un nouveau procédé de fabrication d'esters d'acides monocarboxyliques à partir d'huiles végétales ou animales. Elle concerne plus particulièrement la fabrication d'esters d'acides monocarboxyliques linéaires de 6 à 26 atomes de carbone, par réaction d'huiles végétales ou animales, neutres ou non, avec des monoalcools, par exemple à bas poids moléculaire, de 1 à 5 atomes de carbone, ou à poids moléculaire plus élevé, en présence d'un catalyseur choisi parmi l'oxyde de zinc, les mélanges d'oxyde de zinc et d'alumine et les aluminates de zinc, répondant à la formule $ZnAl_2O_4$, $x ZnO$, $y Al_2O_3$ (x et y étant compris chacun entre 0 et 2) et ayant plus particulièrement une structure de type spinelle.

La réaction qui est visée de façon principale est une transestérification réalisée selon le schéma I ci-dessous et éventuellement une réaction couplée estérification et transestérification, l'estérification étant réalisée selon le schéma II ci-dessous.

- Schéma I

20 1 triglycéride + 3 alcools → 3 esters de corps gras + glycérine.

- Schéma II

25 Acide gras + alcool → esters d'acide gras + eau
 Acide gras + glycérine → glycéride + eau

Les esters de corps gras sont actuellement utilisés dans de nombreuses applications comme carburants diesel, fuels domestiques, solvants écologiques, composés de base pour la fabrication de sulfonates 30 d'alcools gras, d'amides, de dimères d'esters, etc.

Dans le cas du carburant diesel, qui constitue aujourd'hui une application majeure des esters de corps gras, un certain nombre de spécifications assez variées ont été établies. L'ester ne doit pas contenir de

composés lourds (triglycérides), peu de diglycérides et d'esters de stérols, peu de monoglycérides, par exemple moins de 5 %, peu d'acides gras libres qui peuvent être corrosifs, et peu de glycérine libre, par exemple moins de 0,2 %, pas du tout d'acide fort ou de traces de métaux. Ceci implique un
5 protocole précis pour obtenir la pureté désirée.

Dans le cas du fuel domestique, il est évident que toutes ces spécifications ne sont pas toujours utiles et sont même parfois préjudiciables mais, le marché du fuel domestique et celui du gazole étant souvent
10 confondus, les spécifications du fuel domestique ressemblent à celle du gazole, car en France on peut utiliser le fuel domestique dans les tracteurs agricoles et des engins de chantiers.

Lorsqu'on fabrique un ester à partir d'huile et de monoalcool, il se forme automatiquement, selon la nature de l'huile engagée au départ, de 10 à 15 % d'un produit secondaire, qui est la glycérine. Cette glycérine est vendue à un prix élevé pour des utilisations variées, mais seulement lorsqu'elle a une grande pureté. Celle-ci est obtenue après des purifications poussées dans des unités spécialisées dans la distillation sous vide.
15

En résumé, la plupart des procédés commerciaux de fabrication d'esters aboutissent assez facilement à des produits bruts (esters et glycérine), qu'il faut cependant purifier de façon approfondie par divers traitements qui grèvent finalement le prix de la transformation.
20

Aussi, dans la fabrication d'esters méthyliques de corps gras à partir d'huiles raffinées et d'alcool sec, alors qu'on utilise couramment comme catalyseurs des dérivés alcalins simples, comme les alcoolates de sodium, la soude ou la potasse, dans des conditions assez douces (température de
25 50 à 80°C et pression atmosphérique), ainsi qu'on peut le lire dans de nombreux brevets ou publications, par exemple dans le JAOCS 61, 343-348 (1984), on n'arrive cependant à un produit pur utilisable comme carburant et une glycérine aux normes qu'après de très nombreuses étapes.
30

Si l'on prend par exemple les catalyseurs alcalins les plus utilisés, on retrouve, aussi bien dans la glycérine que dans l'ester, des traces de composés alcalins, qu'il faut éliminer par lavage de la fraction ester et séchage de celle-ci. Dans la phase glycérine, il faut neutraliser les savons et les alcoolates présents, filtrer les sels formés, évaporer la glycérine après avoir éliminé l'eau, à moins que l'on passe la glycérine diluée sur des résines échangeuses d'ions, avant de concentrer la glycérine exempte de sels. Enfin, il faut toujours évaporer l'alcool en excès et souvent le distiller, en évitant que cette évaporation, surtout lorsqu'elle est réalisée dans la phase ester, ne conduise à faire réagir l'ester présent avec la glycérine dissoute partiellement, ce qui conduirait à la formation de monoglycérides.

En résumé, pour obtenir les spécifications recherchées pour la glycérine et l'ester, il est nécessaire de recourir à de si nombreuses étapes que seules de grandes unités sont capables, dans ces conditions, d'être économiquement rentables.

On a maintenant découvert, de façon surprenante, que l'on pouvait obtenir en 1 à 3 étapes dans des conditions particulières, directement à partir d'huiles végétales ou animales et de monoalcools, des esters assez purs et une glycérine incolore et parfois inodore, en utilisant comme catalyseurs, soit en continu, par exemple en lit fixe, soit en discontinu, un système catalytique à base d'oxyde de zinc, déposé ou non sur une alumine. Les catalyseurs sont soit de l'oxyde de zinc, soit un mélange d'oxyde de zinc et d'alumine, soit un aluminate de zinc défini par une certaine structure, par exemple spinelle, et répondant à la formule $ZnAl_2O_4$, $x ZnO$, $y Al_2O_3$ (x et y étant compris chacun entre 0 et 2)

Tous ces catalyseurs sont soit sous forme de poudre, de billes, d'extrudés ou de pastilles ; l'oxyde de zinc utilisé seul est un catalyseur. Toutefois, l'utilisation d'alumine a deux effets favorables. Le premier est d'augmenter souvent la surface, le second est de créer un composé beaucoup plus stable, surtout vis-à-vis de conditions dans lesquelles le composé au zinc aurait tendance à former des savons de zinc.

Un autre intérêt des catalyseurs à base d'oxyde de zinc est leur capacité à catalyser la transestérification de l'huile avec des alcools plus lourds que le méthanol. Ainsi, on peut former des esters éthyliques, isopropyliques ou butyliques, qui ont un intérêt dans le domaine des carburants, car souvent les points d'écoulement des esters formés avec ces alcools sont plus bas que ceux des esters méthyliques, le gain étant parfois de 10°C, ce qui permet d'utiliser au départ des huiles plus saturées.

Généralement, dans les procédés habituels utilisant des catalyseurs alcalins, il se forme après la réaction une seule phase entre les alcools lourds, l'ester et la glycérine, si bien que l'on ne peut pas facilement décanter la glycérine et donc obtenir en une seule étape une bonne conversion. Dans ce cas, le procédé est complexe. Non seulement il faut réaliser une décantation intermédiaire de la glycérine avec évaporation de l'alcool, mais aussi épurer l'ester et la glycérine finale.

On peut voir ici un nouvel intérêt pour l'utilisation de catalyseurs hétérogènes au zinc. En effet, dans le procédé de la présente invention, on procède souvent à une réaction en deux étapes ; dans la première, on décante l'ester et la glycérine lorsque la conversion atteint au moins 80 %, ceci après avoir éliminé l'alcool en excès. Dans une deuxième étape, on obtient un rendement quantitatif en rajoutant l'alcool nécessaire et en se mettant aux conditions optimales. Toutefois, on peut aussi obtenir ces esters lourds en une seule étape avec des conversions de 90 % et soumettre l'ester à une distillation sous vide après avoir éliminé l'alcool et la glycérine. On peut aussi fabriquer directement un ester quelconque à haute teneur en monoglycéride, ce qui peut être avantageux dans de certaines applications.

L'utilisation de catalyseurs hétérogènes n'est pas nouvelle. Toutefois, dans aucun procédé industriel, il ne semble que l'on puisse obtenir de façon économique à la fois l'ester et la glycérine. Produire économiquement signifie obtenir un ester aux normes et une glycérine pure, à une bonne vitesse spatiale ou dans des temps corrects et sans épuration fastidieuse.

Parmi les documents antérieurs qui traitent de catalyseurs hétérogènes, on peut citer le brevet européen EP-B-0 198 243. Le catalyseur de transestérification, qui transforme huile et méthanol en ester méthylique, est une alumine ou un mélange d'alumine et d'oxyde ferreux. Dans les 5 exemples, la colonne utilisée pour le lit fixe a un volume de 10 litres et l'on injecte généralement de l'huile à un débit inférieur à 1 litre/heure, ce qui donne une VVH (VVH = volume d'huile injecté / volume de catalyseur / heure) inférieure à 0,1. Pour une usine de 100 000 t/an, cela correspondrait à des réacteurs d'au moins 150 m³.

10

Un autre problème qui semble se poser est celui de la quantité de glycérine recueillie, très inférieure à la théorie. Dans aucun exemple où l'on est censé recueillir 10 % de glycérine, on n'obtient, même de manière approchée, cette valeur. Enfin, la pureté des esters est assez faible, de 93,5 15 à 98 %. Ce que devient la glycérine qui n'est pas récupérée n'est pas indiqué. Dans certains cas, il se forme des éthers de glycérine, comme cela est signalé dans ce brevet ; dans d'autres cas, peut-être se décompose t'elle, à moins qu'elle ne soit éliminée dans une première étape. Le niveau de performance est donc assez bas. On peut signaler qu'aux VVH indiquées 20 et pour des temps de contact de plus de 6 heures, on peut obtenir même sans catalyseur des conversions de 80 % et plus.

Ce brevet ne semble donc pas présenter une solution raisonnable du point de vue économique.

25

Dans le brevet anglais GB-A-795 573 est décrite l'utilisation comme catalyseur d'un silicate de zinc à des températures comprises entre 250 et 280°C et sous une pression d'au moins 100 bar, avec le méthanol. Il semble qu'il y ait dans une première étape 85 % de conversion et 100 % si l'on décante la glycérine de façon intermédiaire et que l'on continue la réaction. Selon le brevet EP-B-0 198 243, qui cite GB-A-795 573, il se formerait 30 avec les composés au zinc des savons de zinc, qui sont naturellement à proscrire dans des fuels. Ceci est surtout dû, semble t'il, aux températures

élevées qu'il est nécessaire de mettre en oeuvre dans cette réaction avec ce catalyseur.

5 Dans la première étape du procédé décrit dans ce brevet, ou dans la deuxième étape s'il y a deux étapes de transestérification, la glycérine est diluée et l'ester est lavé. On a donc dans ce procédé les inconvénients potentiels suivants :

10 - Pression élevée de plus de 100 bar,
- Température élevée de 250 à 280°C,
- Lavage à l'eau des phases et épuration nécessaire de la glycérine,
- Nécessité pour recycler le méthanol de le distiller et non de l'évaporer.

15 On connaît en outre le brevet US-A-4 668 439 qui décrit une fabrication en continu dans laquelle on travaille à pression atmosphérique et où l'on vaporise l'ester et la glycérine en faisant passer dans l'huile un excès d'alcool à plus de 210°C, le plus souvent à 240°C, en présence d'un catalyseur soluble, qui peut être un laurate de zinc. Le seul exemple de 20 composé du zinc donné dans ce document est d'ailleurs le laurate, sinon, il s'agit d'alcalis et de savons divers. Tous les exemples utilisent des catalyseurs solubles. La glycérine ne représente que 70 % de la théorie, ce qui suppose, soit des pertes, soit une décomposition. Dans ce procédé, on vaporise de l'ester et de la glycérine par passage d'alcool, ce qui implique 25 aussi une possibilité de vaporiser uniquement l'ester et non pas les monoglycérides, dont le point d'ébullition est proche. Surtout, l'efficacité de ce procédé du point de vue énergétique est à mettre en doute.

30 Il existe d'autres références dans la littérature qui mentionnent cette fois-ci l'oxyde de zinc, toutefois dans des réactions d'estérification de la glycérine avec un acide gras [Osman in "Fette Seifen und Anstrichmittel" 331-33(1968)]. Dans ce travail, on compare une vingtaine de catalyseurs à 180°C dans un procédé en discontinu. Il n'y a pratiquement aucune différence entre le chlorure de zinc, le sulfate de zinc, la poudre de zinc,

l'oxyde de baryum, de calcium, l'oxyde de zinc, l'alumine, l'acide thiosalicylique, le phosphate de calcium, le bicarbonate de potassium, le méthylate ou l'éthylate de sodium et même l'hydroxyde de lithium. Tous ces sels ou oxydes donnent entre 32 et 39 % de rendement en monoglycéride dans un essai comparatif où l'on utilise un excès de glycérine par rapport à l'acide gras.

La réaction acide gras + glycérine est celle qui est décrite dans le schéma II, lorsqu'au lieu d'avoir au départ une huile neutre, on a une huile acide. Il s'agit donc d'une première étape visant à supprimer l'acidité de l'huile. Cette réaction est assez facile, car elle ne concerne que quelques pourcents de la réaction principale. À cet égard, il n'est pas prévu dans l'énumération de catalyseurs, l'utilisation d'aluminate de zinc préférable au zinc si l'on veut éviter la saponification et/ou la formation de sels de zinc. L'estérification est une réaction plus facile que la transestérification, car il y a élimination d'un réactif, ce qui n'a pas lieu dans la transestérification à haute température où la glycérine reste présente et soluble.

Finalement, l'art antérieur ne fournit pas d'enseignement d'une réaction applicable industriellement de manière économique à la fabrication d'esters par transestérification.

La présente invention propose donc un procédé de fabrication d'au moins un ester d'acide gras et de glycérine, ces deux produits étant obtenus à un haut degré de pureté, ce procédé pouvant être défini d'une manière générale par le fait que l'on opère à partir d'alcools divers de C₁ à C₁₈ et d'huiles variées, végétales ou animales, acides ou neutres, en utilisant au moins un catalyseur choisi parmi l'oxyde de zinc, les mélanges d'oxyde de zinc et d'alumine, et les alumates de zinc définis par une certaine structure, par exemple de type spinelle, et répondant à la formule ZnAl₂O₄, x ZnO, y Al₂O₃ (x et y étant compris chacun entre 0 et 2), dans des conditions incluant préférentiellement une température comprise entre 170 et 250°C et une pression inférieure à 100 bar et de préférence de 10 à 60 bar.

Par la mise en oeuvre de ce procédé, l'épuration finale est réduite au minimum, tout en permettant d'obtenir un ester et une glycérine aux spécifications.

5 Le procédé de l'invention est décrit de manière plus détaillée ci-après.

Parmi les huiles utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer toutes les huiles courantes, comme les huiles de palme, de palmiste, de coprah, de babassu, de colza ancien ou nouveau, de tournesol, de maïs, 10 et de coton, le suif, le saindoux, les huiles d'arachide, de lin et de cramble et toutes les huiles issues par exemple du tournesol ou du colza par modification génétique ou hybridisation.

On peut même utiliser des huiles de friture, d'équarrissage, des huiles 15 animales variées, comme les huiles de poisson, et même des graisses, car pour les esters formés avec certains alcools, on peut gagner plus de 10°C en point d'écoulement.

Parmi les huiles utilisées, on peut encore indiquer des huiles partiellement 20 modifiées par exemple par polymérisation ou oligomérisation.

La présence d'acide gras dans les huiles n'est pas a priori préjudiciable, sinon qu'il y a risque de saponification. Il est donc préférable pour les 25 huiles acides, de faire précéder la réaction de transestérification d'une réaction d'estérification, de préférence avec de la glycérine, pour former, à pression atmosphérique ou sous un vide partiel et à des températures de 180 à 220°C, un glycéride à partir des acides gras.

La nature de l'alcool mis en jeu dans le procédé de l'invention joue un 30 rôle important dans l'activité de la transestérification. D'une manière générale, on peut mettre en jeu divers monoalcools aliphatiques renfermant par exemple de 1 à 18 atomes de carbone. Le plus actif est l'alcool méthylique. Toutefois, l'alcool éthylique et les alcools isopropylique, propylique, butylique, isobutylique et même amylique, peuvent être

engagés. On peut également utiliser des alcools plus lourds comme l'alcool éthyl-hexylique ou l'alcool laurique. On peut avec avantage ajouter aux alcools lourds de l'alcool méthylique, qui semble faciliter la réaction. Par ailleurs, lorsqu'on prépare l'ester éthylique, on peut mettre en jeu de 1 à 5 50 %, de préférence de 1 à 10 %, d'alcool méthylique de manière à augmenter la conversion.

Le catalyseur utilisé peut être obtenu par l'une des procédures suivantes :

10

1) L'imprégnation d'au moins un sel soluble de zinc sur billes d'alumine, séchage puis calcination.

15

2) Le malaxage d'au moins un composé de zinc et d'alumine hydratée en présence d'un agent peptisant (acide nitrique, acide acétique). Les composés de zinc sont alors choisis dans le groupe formé par l'oxyde de zinc, l'hydroxyde de zinc, le carbonate de zinc, l'hydroxycarbonate de zinc. Le produit malaxé est ensuite mis en forme par extrusion, puis séché et calciné.

20

25

30

3) La coprécipitation entre, d'une part, une solution aqueuse de sels solubles de zinc et éventuellement d'aluminium (nitrates, sulfates, acétates etc.) et, d'autre part, une solution aqueuse de carbonate de sodium ou d'hydrogénocarbonate de sodium ou d'aluminate de sodium. L'aluminium est donc présent sous forme cationique Al^{3+} et/ou anionique AlO_4^{2-} . La coprécipitation est menée à pH constant (entre 6 et 8) comme il est connu de l'homme de métier, puis le coprécipité est lavé soigneusement de façon à limiter la teneur en sodium résiduel à moins de 0,5 %, et préférentiellement à moins de 0,1 % en masse par rapport aux oxydes. D'une façon avantageuse, le coprécipité est cristallisé sous forme d'un hydroxycarbonate de structure hydrotalcite. Le coprécipité lavé est séché, puis activé thermiquement et mis en forme par extrusion comme plus haut, ou encore mis en forme par pastillage. La phase spinelle se forme lors de l'activation

thermique (par exemple à 400°C pendant 2 heures) par décomposition de la phase hydrotalcite.

Quelle que soit la méthode de préparation retenue, il est préférable 5 qu'au moins 10 % du ZnO, de préférence 20 %, et d'une manière encore plus préférée au moins 30 % du ZnO, soit combiné à l'alumine sous forme d'aluminate de zinc. La proportion d'aluminate de zinc est déterminée par diffraction X comme il est connu de l'homme de métier.

10 Il est important d'éliminer les sels alcalins avant de calciner, car sinon, le catalyseur réel serait en fait l'impureté alcaline qui se dissoudrait lentement dans le milieu, et, dans ce cas, l'activité catalytique diminuerait progressivement.

15 Il peut être avantageux de calciner le catalyseur à une température suffisante pour combiner l'alumine et l'oxyde de zinc et obtenir la phase spinelle $ZnAl_2O_4$, $x ZnO$, $y Al_2O_3$ (x et y étant compris chacun entre 0 et 2). Une température d'au moins 400°C pendant au moins deux heures est recommandée.

20 Enfin, il est important de ne pas réduire abusivement la surface et le volume poreux de l'alumine ou du zinc. Le catalyseur a en général une surface de 10 à 200 m²/g, et un volume poreux de 0,2 à 1,2 cm³/g, de préférence une surface entre 50 et 200 m²/g et un volume poreux supérieur à 0,3 cm³/g. Enfin, on a intérêt à avoir une répartition poreuse comprise entre 0,01 et 0,1 micron.

30 Si l'on effectue la transestérification en l'absence de catalyseur, soit en autoclave, soit en lit fixe avec des supports inertes, comme le carbure de silicium, on peut obtenir, à certaines températures, des conversions qui dépassent 80 %, mais à des VVH très faibles et avec des temps de séjour très longs. La réaction thermique existe donc et il est parfois difficile de trancher entre l'effet catalytique et l'effet thermique, ce qui explique qu'avec des alumines simples, on puisse obtenir des conversions élevées. Toutefois,

le but du procédé de l'invention est d'obtenir ces conversions avec des temps de séjour raisonnables, donc à des VVH raisonnables.

Les conditions opératoires mises en oeuvre dépendent nettement du procédé choisi. Si l'on a recours à une réaction en discontinu, on peut travailler en une ou deux étapes, c'est à dire réaliser une première réaction à 85-90 % de conversion, refroidir en évaporant l'excès de méthanol, décanter la glycérine et finir la réaction en réchauffant à nouveau et en ajoutant de l'alcool pour obtenir une conversion totale. On peut aussi viser une conversion à 98 % en travaillant suffisamment longtemps en une seule étape.

Si l'on entreprend une réaction en continu, on peut travailler avec plusieurs autoclaves et décanteurs. Dans le premier, on réalise une conversion par exemple de 85 % ; dans un second réacteur, on décante en évaporant l'alcool et en refroidissant ; dans un troisième, on achève la réaction de transestérification en rajoutant une partie de l'alcool que l'on a évaporé précédemment. On évapore finalement dans un évaporateur l'excès d'alcool et l'on décante la glycérine et les esters.

Si l'on choisit un procédé continu en lit fixe, on peut avec avantage travailler à des températures de 210 à 250°C, de préférence 230 à 240°C, à des pressions de 30 à 50 bar, si l'on fabrique des esters méthyliques, la VVH étant de préférence comprise entre 0,3 et 3, de préférence de 0,5 à 2, dans la première étape et le rapport poids alcool/huile variant de 2/1 à 0,1/1.

L'introduction de l'alcool peut être avantageusement fractionnée. L'introduction à deux niveaux dans le réacteur tubulaire peut s'opérer de la façon suivante : alimentation du réacteur avec l'huile et environ les 2/3 de l'alcool à mettre en jeu, puis introduction du complément d'alcool approximativement au niveau du 1/3 supérieur du lit catalytique.

Si l'on ne dépasse pas 250°C, on obtient généralement un ester de même couleur que l'huile de départ et une glycérine incolore après décan-

tation. L'ester peut être passé sur une résine, une terre et/ou du charbon actif, de même que la glycérine. On peut réduire la teneur en monoglycéride de l'ester en réalisant un lavage avec de la glycérine en présence d'alcool, par exemple du méthanol.

5

La présence d'eau dans la réaction est néfaste, car elle favorise la formation d'acides gras, donc de réactifs qui risquent de réagir avec le catalyseur pour former des savons.

10

L'analyse des composés produits se fait, soit par chromatographie en phase gazeuse pour les esters et la glycérine, soit, plus rapidement, par chromatographie liquide par exclusion pour les esters. On constate que le procédé de l'invention, à l'inverse des procédés connus réalisés en catalyse basique avec des alcools, ne produit pas, ou très peu, d'esters de stérols.

15 Les esters de stérols, qui sont des produits lourds, peuvent provoquer à la limite des dépôts dans les injecteurs.

20

Si l'on veut obtenir un ester très pur, il n'est pas impossible, même si cela n'est pas l'objet principal de l'invention, de prévoir de réaliser le système incluant les étapes suivantes :

25

- une transestérification de l'huile en discontinu ou en continu sur un lit fixe ou dans un autoclave, avec au moins 80 - 85 % ou, de préférence, au moins 90 - 95 % de conversion.
- l'évaporation du monoalcool en excès ;
- la décantation de la glycérine et de l'ester, ledit ester étant recyclé dans une deuxième étape pour subir une transestérification avec une partie du monoalcool récupéré dans la première évaporation ;
- puis une nouvelle évaporation du monoalcool, la décantation à froid et la séparation de la glycérine et de l'ester.

30

Ce système est à mettre en concurrence avec un système qui utiliserait deux transestérifications ou une transestérification mais avec des temps assez longs. Il permet d'obtenir en quatre étapes un ester pur et une glycérine pure.

Les exemples présentés ci-après ne limitent pas l'invention et ne servent qu'à l'illustrer.

5 EXAMPLE 1

Dans un autoclave de 500 cm³ muni d'un agitateur efficace, on introduit à froid 120 g d'huile de colza raffinée, 120 g de méthanol et 1,2 g de poudre d'oxyde de zinc activé dont la surface est de 160 m²/g. On 10 chauffe par un chauffage électrique pour obtenir dans l'autoclave 225-230°C. La pression monte à 44 bar. On prend un échantillon après 2 h et 6 h. La conversion en ester est respectivement de 88 et 92,7 en % poids.

Le même catalyseur recyclé donne après 2 h dans les mêmes 15 conditions 91,1 et 94,3 %.

Ce catalyseur est chauffé à 210-220°C en présence de 260 g de méthanol uniquement. Il se forme de l'ordre de 1000 ppm d'eau après 5 h 30, ce qui montre qu'avec le zinc à ces températures il ne se forme pas 20 de diméthyléther.

EXAMPLE 2 : Influence de l'eau

25 Le catalyseur précédent, qui avait été traité au méthanol à 210°C, a été réutilisé à 220-230°C. Avec 1,5 g de catalyseur, 120 g d'huile, 120 g d'alcool méthylique et 3 g d'eau on obtient après 2 h 30, 93,2 % d'ester et, après 5 h, 94,1 %. La pression à chaud était de 43 bar. On constate donc qu'il n'y a pas désactivation du catalyseur après 3 passages. En fait, en 30 continu, on peut constater une assez grande stabilité du catalyseur, en particulier lorsqu'on utilise un aluminate de zinc.

EXEMPLE 3 : Influence de la température

5 1,8 g du catalyseur de l'exemple 1 est mélange à 180 g d'huile de colza raffinée et 60 g de méthanol. Les conditions de la réaction sont assez douces ; une température de 170-175°C et une pression de 10 à 14 bar. On obtient, après 2 h, 59,4 % d'ester et, après 4 h, 64 %. La température calculée correspondant à la pression établie est en fait de 137 à 153°C, mais le calcul ne tient pas compte de la présence de l'huile de l'ester et des intermédiaires glycéridiques qui réduisent la tension de vapeur du méthanol.

10

EXEMPLE 4

15 Sans catalyseur, on introduit huile et alcool dans les conditions indiquées dans le tableau 1 suivant, selon le dispositif de l'exemple 1. Tous les % sont exprimés en poids.

TABLEAU 1

Huile (g)	Méthanol (g)	Eau (g)	T (°C)	Ester 2h (%)	Ester 6h (%)
120	120	-	227	57	75,6
120	120	-	227	61	73,7
120	120	3	227	28,3	56,2
120*	120	-	224-6	91	94,3

20 * avec 1,2 g d'oxyde de zinc activé.

On constate ici que, en l'absence d'eau, on obtient, après 2 h, déjà près de 60 % d'ester sans catalyseur, mais 91 % en présence d'oxyde de zinc.

EXEMPLE 5

On réalise une transestérification en présence ou non de catalyseur dans des conditions assez intéressantes du point de vue économique, car il y a peu de méthanol à recycler. On obtient les résultats suivants qui montrent l'effet du catalyseur.

TABLEAU 2

Huile (g)	Méthanol (g)	Catalyseur (g)	T (°C)	Ester après 4 h (%)
180	60	-	227	37
180	60	1,8 ZnO/Al ₂ O ₃	227	74,2

10

EXEMPLE 6

On emploie un support à base de billes d'alumine dont la surface au départ est de 146 m² avec un volume poreux de 1,1 cm³/g. Les impuretés de l'alumine sont principalement 400 à 1000 ppm de sodium et moins de 1000 ppm de calcium, magnésium, silicium et fer. Les billes ont un diamètre de 1,6 à 3 mm.

Les billes d'alumine sont imprégnées de nitrate de zinc, puis soumises à la calcination à 500°C. Ces opérations se succèdent plusieurs fois. On arrive ainsi à fabriquer un catalyseur contenant 29 % de zinc. Le catalyseur obtenu a les caractéristiques suivantes :

Surface : 65 m²

Volume poreux : 0,63 cm³/g

- dimensions des pores : de 0,07 micron à 10 microns
- pores de moins de 0,1 micron : 55 % en volume
- pores de moins de 1 micron : 65 % en volume
- pores de moins de 10 microns : 100 % en volume

5

Ce qui caractérise donc ce catalyseur est une certaine hétérogénéité.

10 Les substrats utilisés sont l'huile de colza raffinée dont l'indice d'acide est inférieur à 1 et du méthanol contenant moins de 0,3 % d'eau.

15 On réalise la méthanolyse ou l'éthanolyse dans un appareil comportant un réacteur à lit fixe c'est à dire une colonne remplie, de diamètre égal à 1,9 cm et de longueur égale à 120 cm, chauffée par 3 coquilles qui entourent la colonne. Le préchauffage de l'huile et du méthanol se fait dans la colonne sur 10 cm³ de billes de verre et la réaction sur 70 cm³ de volume de catalyseur. À la sortie de la colonne on a rajouté 20 cm³ de carbure de tungstène et 5 cm³ de billes de verre. Le dispositif en U renversé est
20 constitué d'un réacteur tubulaire, d'un refroidissement sur la partie horizontale et d'un décanteur, qui constitue la deuxième branche. Sur la partie supérieure du décanteur, un système de purge gazeuse permet de réguler la pression, c'est à dire de maintenir celle-ci au départ avec de l'azote à la pression désirée de 15 à 60 bar. Le décanteur possède à sa
25 sortie inférieure une purge liquide. Lorsque le décanteur est à moitié plein, une vanne automatique s'ouvre pour vider partiellement le produit obtenu. Deux pompes injectent aux débits choisis et à pression constante l'alcool et l'huile dans la colonne et de bas en haut.

30 Les produits de réaction sont ceux recueillis après 24 heures de passage aux VVH désirées (VVH = volume d'huile/volume de catalyseur/heure). On prend cependant souvent la précaution de vider complètement le contenu du décanteur avant de procéder à un nouvel essai.

Après avoir soutiré les charges qui contiennent le méthanol, la glycérine et l'ester, généralement présents en une seule phase, on évapore dans un évaporateur rotatif la charge constituée pendant 24 heures. On décante l'ester sans laver ce dernier. L'analyse de l'ester se fait par chromatographie par perméation de gel (GPC en anglais).

Les résultats sont donc ceux obtenus sans aucune purification finale, si ce n'est celle qui consiste à évaporer l'excès de méthanol et à séparer l'ester de la glycérine par décantation, de préférence vers 50°C.

10

Les tableaux suivants présentent les résultats obtenus soit avec le support seul (Tableau 3), soit avec un support imprégné au zinc (Tableau 4).

15

La température est précise à $\pm 2^{\circ}\text{C}$. La VVH est le volume d'huile injecté par volume de catalyseur et par heure. Le rapport R est le rapport en volume huile/alcool, noté H/A. Le rapport stoechiométrique est théoriquement de 8. Un rapport huile/méthanol de 2 est donc 4 fois supérieur à la stoechiométrie. La pression est la pression qui règne dans le décanteur, exprimée en bar.

20

La composition du mélange est exprimée en % poids. Il serait plus exact de l'exprimer en % mole. On a constaté en effectuant une vingtaine d'exemples de calculs que pour le % d'ester cela change peu. La différence entre le % molaire et le % poids est de 1 % en faveur du % molaire, si l'on considère une huile comme une molécule ayant 3 fonctions esters, un diglycéride, 2 fonctions esters et un monoglycéride, 1 fonction ester. Cela montre que l'on peut conserver le % poids.

30

Le temps de contact tient compte de la présence de méthanol ; il est déterminé par la relation :

$$\text{temps de contact} = \frac{70 \text{ cm}^3 \text{ de catalyseur} \times 60(*)}{\text{volume en cm}^3 \text{ de l'huile + alcool injecté en 1 h}}$$

(*) 60 = temps en minutes.

Dans les tableaux 3 et 4 ci-dessous :

5 E = esters
 MG = monoglycéride
 DG = diglycéride qui ne contient pas d'esters de stérols
 car ils ne se forment pas dans ces conditions
 TG = triglycéride

TABLEAU 3

10

Méthanolyse de l'huile de colza avec le support seul

T (°C)	VVH	R H/A vol/vol	P (bar)	TG (%)	DG (%)	MG (%)	E (%)	t de contact (min)
230	1,0	1	50	41,9	16,7	5,6	35,5	30
240	0,5	2	50	19,9	9,6	5,9	64,5	40
230	0,5	1	50	28,3	13,1	5,95	52,6	60
230	0,25	0,5	50	23,3	12,0	5,6	59	80
240	0,125	0,5	50	2,8	2,8	3,3	91	160
240	0,125	2	50	2,1	3,0	4,8	90	350
240	0,062	0,5	50	0,8	1,7	2,4	95,1	350
240	0,062	1	50	0,03	1,5	2,8	95,3	480

15 Dans ce tableau, on a donné les résultats obtenus à chaque fois après 24 heures de réaction.

TABLEAU 4Méthanolyse de l'huile de colza avec le catalyseur ZnO + support précédent

T (°C)	VVH	R H/A vol/vol	P (bar)	TG (%)	DG (%)	MG (%)	E (%)	t de contact (min)
230	1	3,3	50	16,7	10,4	12,7	59,8	46
235	1	3,3	50	13,4	9,1	12,1	64,8	46
230	2	0,5	60	12,8	10,4	9,3	67,4	20
235	0,5	0,5	50	4,6	4,0	11,2	80	80
235	1,0	0,5	60	3,4	3,6	8,1	84,7	40
240	1	0,5	60	1,5	2,0	8,9	89,4	40
230	2	2	50	6,6	5,7	6,1	81,2	20
210	0,5	2	50	7,78	5,20	8,9	78,1	80
210	1,0	2	50	4,3	4,4	7,1	84	40
220	1	2	50	2,3	3,1	7,1	87,2	40
230	1	2	50	1,15	2,4	8,8	89,5	40
235	1	2	50	0,88	2,2	8,8	89,9	40
240	1	2	50	0,8	2,4	7,8	88,9	40
240	2	2	50	4,7	4,5	5,6	85	20
230	1	2	60	5,9	5,0	9,3	79	40
230	2	2	60	12,8	10,4	9,3	67,4	20
235	0,5	1	50	0,3	1,25	4,0	94,4	60
235	0,5	1	50	0,02	0,1	3,9	95,8	60
235	0,5	1	50	0,03	0,96	3,4	95,5	60
235	0,5	1	50	0,02	0,88	3,9	95,1	60
240	0,5	1	50	0,08	1,15	5,04	93,5	60
240	0,5	1	50	0,09	1,53	5,5	92,5	60
245	0,5	1	50	0,10	1,34	6,0	92,4	60
260	0,5	1	50	0,07	1,30	6,9	91,4	60

On constate par ces deux tableaux que, pour obtenir 95 % de conversion en ester, il faut, avec les billes d'alumine, une VVH de 0,062 pour l'huile et un temps de séjour de 350 min. Pour obtenir la même conversion, il faut, avec le composé au zinc, une VVH de 0,5 et un temps de séjour de 60 min. Pour obtenir 85 % de conversion, ce qui est suffisant pour la première étape, on peut fonctionner à $VVH = 2$, $t = 20$ min, alors qu'avec les billes d'alumine, on obtient 89 % à $VVH = 0,125$, $t = 350$ min. On constate que l'aluminate de zinc permet d'obtenir une stabilité remarquable. Des essais effectués après plus d'un mois ont permis d'obtenir la même conversion qu'au départ.

L'effet de la température est assez faible de 210 à 240°C, l'optimum étant situé entre 230 et 240°C. La pression semble plutôt d'un effet négatif entre 50 et 60 bar, ce qu'il semble possible d'expliquer par le fait que plus la pression est élevée au delà du point de bulle, moins il y a d'agitation, car il n'y a plus de phase gazeuse. Le rapport élevé de l'alcool par rapport à l'huile est plutôt favorable en théorie, mais l'excès d'alcool diminue aussi le temps de contact. Il y a donc un rapport optimum, mais qui dépend aussi de la température et de la VVH. La pression dans le réacteur joue aussi mais jusqu'à une valeur optimum.

Une analyse de zinc a été effectuée sur une dizaine d'échantillons obtenus à différentes conditions opératoires entre 230 et 260°C. L'analyse a été réalisée par fluorescence X, aussi bien sur l'ester que sur la glycérine, obtenus directement par simple évaporation du méthanol, décantation et séparation des deux phases.

Le seul échantillon contenant du zinc est un échantillon de glycérine obtenu après un essai effectué à 260°C. Dans ce cas, la teneur en zinc s'élevait à 60 ppm. Dans tous les autres échantillons, la teneur en zinc était inférieure à la limite de détection, qui est de 5 ppm.

EXEMPLE 7

Un catalyseur est fabriqué par malaxage d'un gel d'alumine et d'oxyde de zinc activé en présence d'un agent peptisant.

5

Le catalyseur obtenu après calcination à 600°C contient 25,6 % de zinc. La surface est de 132 m²/g pour un volume poreux de 0,509 cm³/g. 75 % du volume est occupé par des pores de diamètre inférieur à 0,1 micron. 80 % de la surface totale est constituée par des pores de moins de 0,01 micron et les 19 % restants par des pores de 0,01 à 0,1 micron. Les résultats obtenus dans un "Catastest®" tel que décrit dans l'exemple 6 sont montrés dans les tableaux 5 et 6, d'une part avec le gel d'alumine seul et, d'autre part, avec l'aluminate de zinc.

15

TABLEAU 5Méthanolyse de l'huile de colza avec l'alumine seule calcinée.

T (°C)	VVH	R H/A vol/vol	P (bar)	TG (%)	DG (%)	MG (%)	E (%)	t de contact (min)
220	1	0,5	50	15,5	9,7	4,66	69,9	40
220	0,5	1	50	18,2	11,2	5,1	65,3	60
220	0,5	2	50	13,3	7,8	6,77	72,9	80
230	0,5	2	50	13,2	7,6	6,5	73,5	80
230	0,5	1	50	9,4	6,0	4,5	79,9	60
235	0,5	1	50	9,3	5,2	4,1	81,2	60
235	0,5	1	50	9,6	5,5	4,4	80,4	60
235	0,5	0,5	50	8,4	5,6	4,4	81,4	40
235	0,5	0,5	50	7,0	4,6	4,2	84,1	40
240	0,5	1	50	6,1	4,6	5,1	83,9	60
240	0,5	0,5	50	4,8	3,8	3,6	87,6	40
245	0,5	0,5	50	4,1	3,3	3,8	88,6	40

TABLEAU 6Méthanolyse de l'huile de colza sur l'alumine + ZnO

T (°C)	VVH	R H/A vol/vol	P (bar)	TG (%)	DG (%)	MG (%)	E (%)	t de contact (min)
230	0,5	1	50	0,3	1,1	3,9	94,3	60
230	0,5	1	50	0,2	1,2	3,9	94,5	60
240	0,5	2	50	0,02	1,3	4,35	94,1	80
240	0,5	1	50	0,23	1,6	5,3	92,6	60
240	0,5	1	50	0,13	1,45	5,2	93,2	60
235	0,5	0,5	50	0,2	0,95	5,9	92,9	40
235	0,5	0,5	30	0,3	1,4	4,0	94,1	40

5

On constate une augmentation de la conversion, en général à la même VVH, de 80 % (avec support seul) jusqu'à 92-95 %.

Ainsi à 230°C, à VVH = 0,5 pour l'huile, avec un rapport huile/alcool égal à 1 et à 50 bar, on a 94,3 % d'ester avec l'aluminat de zinc ou le spinelle et 80 % avec le support seul. On constate avec surprise que le support est beaucoup plus actif que le support à base d'alumine de l'exemple 6.

Dans les Exemples 6 et 7, on a montré une amélioration substantielle de l'activité. Il reste que la répartition des pores n'est pas identique, ni la surface, qui est supérieure pour le support de l'Exemple 7 : 230 m², au lieu de 146 m² pour le support de l'Exemple 6. Par contre, le volume poreux du support de l'Exemple 7 est seulement moitié de celui du support de l'Exemple 6. Les deux catalyseurs au zinc sont par contre assez semblables dans leurs performances.

EXEMPLE 8

Le même catalyseur que dans l'exemple 7 peut servir à convertir l'alcool éthylique en ester éthylique. L'alcool contient encore des traces de méthanol.

5 Le tableau 7 suivant présente quelques résultats.

TABLEAU 7

10

Ethanolyse de l'huile de colza avec l'aluminate de zinc fabriqué à partir de gel d'alumine.

T (°C)	VVH	R H/A vol/vol	P (bar)	TG (%)	DG (%)	MG (%)	E (%)	t de contact (min)
250	0,5	0,5	70	0,5	1,3	3,6	94,5	40
250	0,5	0,5	70	0,9	1,7	4,07	93,2	40
250	0,5	0,5	70	1,34	1,5	3,5	93,3	40
235	0,5	0,5	70	1,5	2,05	4,1	92,2	40
240	0,25	1	60	0,01	0,2	3,4	96,3	120

15

EXEMPLE 9

Le même catalyseur que dans l'exemple 6 peut servir à l'éthanolyse de l'huile de colza. On constate que la présence de méthanol dans l'éthanol favorise la réaction.

20 On réalise l'éthanolyse de l'huile de colza avec différentes teneurs en méthanol.

On opère dans les conditions suivantes:

5

- l'éthanol est à 370 ppm d'eau
- VVH = 0,5
- T = 240°C
- R H/A = 1/2 vol/vol

TABLEAU 8

Méthanol (%)	Esters éthyliques (%)
1	83,4
3	89,3
5	89,2
10	89,7

10

EXEMPLE 10

15 Les produits obtenus après évaporation de l'alcool sont l'ester et la glycérine. En recyclant les esters convertis entre 70 et 90 %, soit en moyenne 82 % et en passant une deuxième fois sur le même catalyseur, on obtient les résultats suivants. La composition au départ est la suivante :

$$TG = 6,9 \%, DG = 4,5 \%, MG = 6,9 \%, E = 81,6 \%$$

20

TABLEAU 9

T (°C)	VVH	R H/A vol/vol	P (bar)	TG (%)	DG (%)	MG (%)	E (%)	t de contact (min)
235	1	7	50	1,87	4,5	5,4	88	52
235	1	4	50	0,5	2,0	2,7	94,5	48
235	1	2	50	0,08	1,2	1,6	97,0	40

EXEMPLE 11

Les produits obtenus dans un certain nombre d'essais entre 230 et 240°C sont soumis à une évaporation dans un évaporateur rotatif pour 5 éliminer le méthanol. On décante une phase glycérine, qui est la plupart du temps incolore. Cette glycérine est traitée sur charbon et terre activée.

Elle présente les caractéristiques suivantes :

10	Coloration à froid :	incolore
	Coloration à chaud à 200°C :	légèrement jaune
	Acidité :	non détectable
	Odeur :	sans

EXEMPLE 12

Dans cet exemple, on montre une certaine désactivation de l'oxyde de zinc utilisé dans un dispositif tel que décrit dans l'exemple 6.

5

On utilise un catalyseur commercial consistant en du ZnO pur en billes.

TABLEAU 10

10

t (jour)	T (°C)	P (bar)	H (cm ³)	A (cm ³)	t de contact (min)	VVH	TG (%)	DG (%)	MG (%)	E (%)
1	235	50	35	70	40	0,5	0,7	1,8	3,9	93,6
2	235	50	35	70	40	0,5	5,2	4,7	5	85,1
8	240	50	35	70	40	0,5	21,5	15,9	6,9	55,6
10	240	50	35	70	40	0,5	18,8	17,6	6,1	56,9
3	235	50	70	70	30	1	29,2	17,4	5,7	47,5
4	240	50	70	70	30	1	32,1	18,4	5,6	43,7
13	240	50	70	70	30	1	33,8	22,2	7,8	35,7
5	240	50	70	35	40	1	35,3	21,5	5,8	37,2
14	240	50	70	35	40	1	42	21,6	5,8	30,9

On constate qu'il y a désactivation du catalyseur avec l'oxyde de zinc pur activé.

EXEMPLE 13

Dans cet exemple, on montre que, même dans les conditions purement thermiques, on obtient en continu 80 % de conversion avec un lit fixe constitué de carbure de silicium, c'est à dire de Carborundum.

TABLEAU 11

T (°C)	Débit A (cm ³)	Débit H (cm ³)	P (bar)	TG (%)	DG (%)	MG (%)	E (%)	t de contact (min)
210	35	17,5	50	57,2	22,5	4,9	14,6	80
210	17,5	8,75	50	49,8	22,6	5,6	21,4	160
220	17,5	8,75	50	31,5	25,9	9,7	32,2	160
220	17,5	8,75	50	29,1	26	10,5	33,8	160
220	70	35	70	57,5	24,2	4,25	13,3	40
220	35	17,5	50	39,4	28,3	8,1	23,4	80
230	35	17,5	50	27,1	23,7	10,8	37,5	80
230	17,5	8,75	50	7,1	10,3	10,9	71,1	160
240	17,5	8,75	50	3,9	6,3	8,5	80,7	160
240	17,5	8,75	50	4,55	6,3	8,1	80,5	160
240	70	35	70	76,2	15,8	1,5	5,8	40
240	70	35	50	67,9	20,7	2,4	8,4	40
240	35	17,5	50	36,3	25,5	9,1	27	80

Débit A = débit d'alcool

10 Débit H = débit d'huile

On constate une sensibilité assez grande à la température et au temps de contact.

EXEMPLE 14 : Préparation de la charge d'huile végétale.

Une charge de 90 g d'huile de colza est mélangée à 10 g d'acide oléique, 10 g de glycérine et 3 g d'oxyde de zinc. On chauffe dans un ballon muni d'un condenseur sous léger bullage d'azote à 215°C. Après 1 heure, l'acidité de l'huile a diminué de la valeur théorique de 18 au départ à la valeur de 9,4. Après 3 heures, l'indice d'acide est de 3 et il n'y a qu'une seule phase à froid, à part l'oxyde de zinc. Toutefois, on constate une légère formation de savon.

10

EXEMPLE 15 : Epuration rapide d'un ester.

On réalise une distillation de la phase ester obtenue après un passage. Après avoir éliminé le méthanol, on décante la glycérine et l'on distille l'ester dont le % déterminé par GPC dépasse 99,8 %.

15

REVENDICATIONS

1 Procédé de fabrication d'au moins un ester d'acide gras et de glycérine à un haut degré de pureté, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction d'une huile végétale ou animale avec un monoalcool aliphatique renfermant de 1 à 18 atomes de carbone, en présence d'au moins un catalyseur choisi parmi l'oxyde de zinc, les mélanges d'oxyde de zinc et d'alumine, et les aluminaux de zinc répondant à la formule :

$ZnAl_2O_4, x ZnO, y Al_2O_3,$

10 où x et y sont compris chacun entre 0 et 2.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit monoalcool aliphatique renferme de 1 à 5 atomes de carbone.

15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit catalyseur consiste en un spinelle de zinc ou en un aluminate de zinc et on opère à une température entre 170°C et 250°C, sous une pression inférieure à 100 bar et avec un excès de monoalcool par rapport à la stoechiométrie huile/alcool.

20 4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit catalyseur consiste en un oxyde de zinc activé sous forme de poudre, d'extrudés ou de billes et on opère à une température entre 170 et 250°C, sous une pression inférieure à 100 bar et avec un excès de monoalcool par rapport à la stoechiométrie huile/alcool.

25 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur présente une surface de 10 à 200 m²/g, un volume poreux de 0,2 à 1,2 cm³/g et une répartition poreuse comprise entre 0,01 et 0,1 micron.

30 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le catalyseur présente une surface de 50 à 200 m²/g et un volume poreux supérieur à 0,3 cm³/g.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la réaction est mise en oeuvre en discontinu.
- 5 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la réaction est mise en oeuvre en continu, soit en lit fixe, soit avec des autoclaves et décanteurs en série.
- 10 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la réaction est mise en oeuvre en lit fixe, à des VVH de 0,3 à 3, de préférence 0,5 à 2.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre successivement :
 - une transestérification initiale avec une conversion de l'huile en ester d'au moins 80 - 85 % ;
 - l'évaporation du monoalcool en excès ;
 - la décantation de la glycérine et de l'ester, ledit ester étant recyclé dans une deuxième étape pour subir une transestérification avec une partie du monoalcool récupéré dans la première évaporation ;
- 20 - puis une nouvelle évaporation du monoalcool, la décantation à froid et la séparation de la glycérine et de l'ester.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'huile de départ est une huile acide et on effectue une opération préalable de glycérolyse de l'acide gras libre, avec un catalyseur tel que celui utilisé pour la transestérification, à une température entre 180 et 220°C et à une pression égale ou inférieure à 1 bar.
- 30 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on purifie l'ester obtenu, par passage sur une résine, une terre et/ou du charbon actif.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on purifie l'ester obtenu, soit par distillation, soit par un lavage avec de la glycérine méthanolique pour en réduire la teneur en monoglycéride.

5 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, pour fabriquer l'ester éthylique, on utilise l'alcool éthylique en mélange avec une proportion de 1 à 50 % de méthanol.

10 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que la glycérine obtenue après évaporation de l'alcool est purifiée de façon définitive par passage sur une résine, une terre et/ou du charbon actif.

15 16. Ester carburant obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il présente une teneur en ester de stérol inférieure à 0,2 % et une teneur en monoglycéride de 0,5 à 5 % et par l'absence presque totale de di- et triglycérides.

17. Glycérine obtenue par un procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée en ce qu'elle présente une pureté supérieure à 99,5 %.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2752242
N° d'enregistrement
national

FA 531662
FR 9610102

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	GB 712 747 A (WERNER SCHLÜTER) * le document en entier * ---	1
A	JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, vol. 55, no. 11, 1978, CHAMPAIGN US, pages 796-805, XP002030370 B. SREENIVASAN: "Interesterification of fats" * page 797; tableau I * ---	1
A	DD 95 012 A (L.LEBERT ET AL.) * le document en entier * ---	1
A	GB 581 897 A (LEWIS BERGER & SONS) * page 4, ligne 5 - ligne 27 * ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 308 (C-617), 14 Juillet 1989 & JP 01 093558 A (LION CORP), 12 Avril 1989, * abrégé * ---	1
A	US 5 532 392 A (GHEORGHIU MIHAIL) * colonne 2, ligne 13 - ligne 17 * * revendications 1,5 * -----	1,16,17
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C11C C10L B01J
1	Date d'achèvement de la recherche 29 Avril 1997	Examinateur Dekeirel, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		